

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07247263
PUBLICATION DATE : 26-09-95

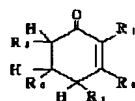
APPLICATION DATE : 10-03-94
APPLICATION NUMBER : 06066653

APPLICANT : NIPPON SODA CO LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI ATSUSHI;

INT.CL. : C07C321/28 B01J 27/04 B01J 31/02
B01J 31/04 B01J 31/22 C07C319/14
C07C323/17 C07C323/18 C07C323/22
C07C323/30

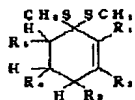
TITLE : PRODUCTION OF
METHYLTHIOBENZENE COMPOUND



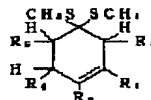
I



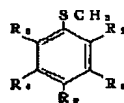
II



III



IV



V



VI

ABSTRACT : PURPOSE: To site-selectively obtain a methylthiobenzene compound useful as an intermediate for herbicide by reacting a specific compound with methyl mercaptan and subjecting the obtained dithioketal compound to dehydrogenation and desulfenylation.

CONSTITUTION: This methylthiobenzene compound of formula V or formula VI can be produced by reacting (A) a compound of formula I or formula II (R_1 and R_2 each is H, an alkyl, an alkoxy, an alkylamino, an alkylthio or phenyl or R_1 and R_2 together form a ring which may contain hetero atom in the ring; R_3 , R_4 and R_5 each is H, an alkyl, an alkanoyl, an alkoxy carbonyl or carbamoyl) with (B) methyl mercaptan and subjecting the obtained (C) a dithioketal compound of formula III or formula IV to dehydrogenation and desulfenylation in the presence of a quinone or dimethyl sulfoxide and sulfur.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-247263

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 C 321/28

B 0 1 J 27/04

31/02

31/04

31/22

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7419-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-66653

(22) 出願日 平成6年(1994)3月10日

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 井上 勉

富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式

会社高岡工場内

(72) 発明者 高橋 淳

富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式

会社高岡工場内

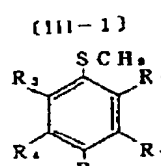
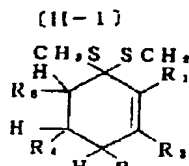
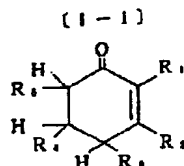
(74) 代理人 弁理士 東海 裕作 (外1名)

(54) 【発明の名称】 メチルチオベンゼン類の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 式〔I-1〕等で表わされる化合物とメチルメルカプタンと反応させ、式〔II-1〕等で表わされるジチオケタール化合物を得、このジチオケタール化合物*

*を、キノン類又はジメチルスルホキシド及びイオウの存在下に脱水素及び脱スルフェニル化することを特徴とする式〔III-1〕等で表わされるメチルチオベンゼン類の製造方法。



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基等を示す。)

【効果】 製造方法は出発原料のシクロヘキセノン化合

物の二重結合の位置によらず目的のメチルチオベンゼン類が製造できるため、位置選択的なメチルチオベンゼン類の製法として有用である。

(2)

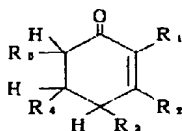
特開平7-247263

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I-1〕

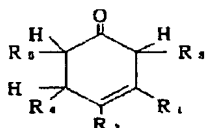
【化1】



〔I-1〕

又は一般式〔I-2〕

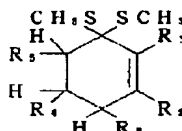
【化2】



〔I-2〕

(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルキルチオ基、フェニル基又は R_3 と R_4 が一緒になってその環中にヘテロ原子を含んでもよい環を、 R_3 、 R_4 及び R_5 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示す。) で表わされる化合物とメチルメルカプタンと反応させ、一般式〔II-1〕

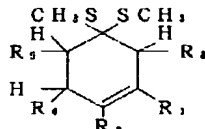
【化3】



〔II-1〕

又は一般式〔II-2〕

【化4】



〔II-2〕

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は前記と同じ意味を示す。) で表わされるジチオケタール化合物を得、このジチオケタール化合物を、キノン類又はジメチルスルホキシド及びイオウの存在下に脱水素及び脱スルフェニル化することを特徴とする一般式〔III-1〕

【化5】



〔III-1〕

又は一般式〔III-2〕

【化6】

2



〔III-2〕

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は前記と同じ意味を示す。) で表わされるメチルチオベンゼン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は農医薬、特に除草剤の中間体として有用なメチルチオベンゼン類の製造方法に関する。

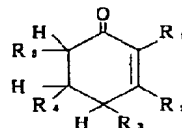
【0002】

【従来の技術】 従来、スルフェニルベンゼン類の製造法としては、ニトロベンゼンを還元後、ジアゾ化、ジアゾニウム塩を経由して合成する方法が一般的であった。しかし、ベンゼン環へのニトロ化反応の位置選択性が乏しいことやジアゾニウム塩が不安定であることから、この方法の工業化は困難である。そのため、位置選択的なスルフェニルベンゼン類の容易な製造法が望まれている。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは置換ベンゼン類へスルフェニル基を位置選択的に導入するための工業的手法の開発を目的に鋭意研究した結果、シクロヘキセン誘導体を出発原料にする製造方法を見出した。即ち、本発明は、一般式〔I-1〕

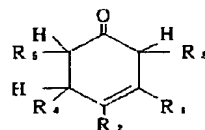
【化7】



〔I-1〕

又は一般式〔I-2〕

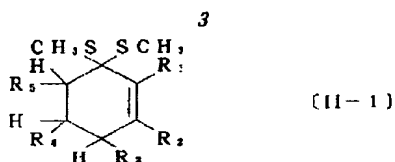
【化8】



〔I-2〕

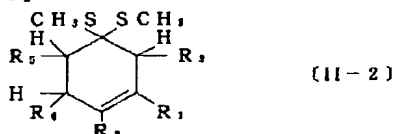
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルキルチオ基、フェニル基又は R_3 と R_4 が一緒になってその環中にヘテロ原子を含んでもよい環を、 R_3 、 R_4 及び R_5 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示す。) で表わされる化合物とメチルメルカプタンと反応させ、一般式〔II-1〕

【化9】



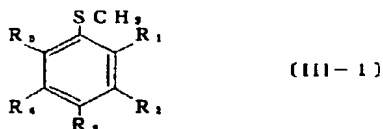
又は一般式 (II-2)

【化10】



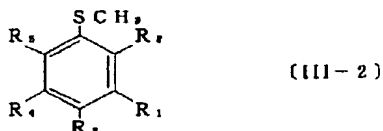
(式中、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は前記と同じ意味を示す。)で表わされるジチオケタール化合物を得、このジチオケタール化合物を、キノン類又はジメチルスルホキシド及びイオウの存在下に脱水素及び脱スルフェニル化することを特徴とする一般式 (III-1)

【化11】



又は一般式 (III-2)

【化12】



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は前記と同じ意味を示す。)で表わされるメチルチオベンゼン類の製造方法である。

【0004】本発明においてアルキル基等のアルキルとはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ターシャリブチル等の直鎖又は分枝のアルキルをいう。反応は一般式 (I-1) 又は (I-2) で表わされるシクロヘキ

(3)

特開平7-247263

セノン誘導体に2~6倍モルのメチルメルカプタンを有機溶媒中、酸触媒存在下で反応させ一般式 (II-1) 又は (II-2) で表されるジチオケタール体を得る。酸触媒としては、パラトルエンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体等が挙げられ、溶媒としてはメタノール、エタノールなどのアルコール系、塩化メチレン、クロロホルムなどの塩素系溶媒等が使用できる。触媒量は通常0.01~0.1倍モルを使用する。反応温度は10~30℃が望ましく、反応時間は10~72時間程度である。

【0005】こうして得られたジチオケタール体は以下に示す二つの方法で脱水素及び脱スルフェニル化される。

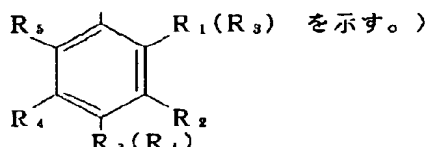
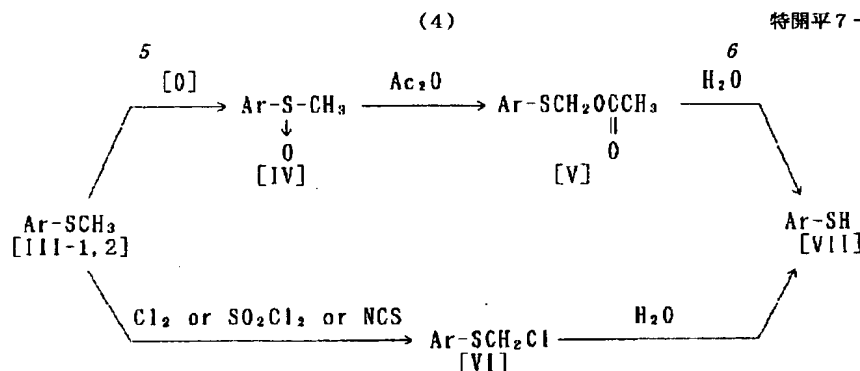
(1) ジチオケタール体1モルに有機溶媒中、1.5~2.0倍モルのキノン類を加え反応させる。使用する溶媒はベンゼン、トルエンなど反応に不活性な溶媒を使用できる。反応温度は1時間~10時間程度である。キノン類としてはDDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン) やクロラニル等が使用できる。

(2) ジチオケタール体1モルに対し、0.3~1.5倍モルのイオウ粉末及び7~50倍モルのジメチルスルホキシドに必要により有機溶媒を加え、その混合物にジチオケタール体を加え反応させる。溶媒としてはメシレン、高沸点パラフィン系炭化水素等の不活性溶媒が使用できる。反応温度は140~160℃、反応時間は30~2時間程度である。

(1)あるいは(2)いずれの方法で反応した場合も通常の後処理を行なうことにより目的物を得ることができる。

【0006】一般式 (III-1) あるいは (III-2) で表わされる本発明の製造方法によって得られるメチルチオベンゼン類は例えば下記反応式に従ってベンゼンチオール体に誘導することができる。

【化13】



一般式 (III-1) 及び (III-2) で表されるメチルチオベンゼン誘導体に当量の酸化剤を作用させメチルスルフィニルベンゼン誘導体 (IV) とする。酸化剤としては過酸化水素、*m*-クロロ過安息香酸、過酢酸、次亜塩素酸ソーダ、過ヨウ素酸ソーダ等が挙げられ、溶媒としてはメタノール、ジオキサン、水及びこれらの混合物が使用できる。反応時間は1~2時間程度、反応温度は室温から使用溶媒の沸点までで行う。触媒として5%程度のタングステン酸ナトリウム水溶液を使用することもできる。次いで、得られたメタンスルフィニルベンゼン誘導体は無水酢酸溶媒中処理すれば容易にPummerer反応型生成物のアセトキシメチルチオベンゼン誘導体 (V) に変換できる。無水酢酸は2~3 l/mol程度用い、反応温度は100~140℃程度、反応時間は4~8時間である。

【0007】また、一般式 (III-1) 及び (III-2) で表されるメチルチオベンゼン誘導体に当量の塩素化剤を作用させることによってもPummerer反応型生成物のクロロメチルチオベンゼン誘導体 (VI) を導くことができる。塩素化剤としては塩素、塩化スルフル、NCS (N-クロロこはく酸イミド) 等が挙げられ、溶媒にはジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等が使用できる。反応温度は-75℃~使用する溶媒の沸点まで、望ましくは0℃~室温であり、反応時間は4~8時間である。こうして得られたPummerer反応生成物は加水分解によって一般式 (VII) で表されるベンゼンチオール類に変換できる。この加水分解は溶媒にメタノール、ジオキサン、水及びこれらの混合物が使用でき、水酸化ソーダ、水酸化カリウムなどの塩基を*

*適宜加えることによって行う。反応温度は室温、反応時間は1~3時間である。

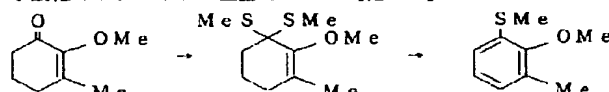
20 【0008】こうして得られた一般式 (VII) で表されるベンゼンチオール体はさらに、有機溶媒中、塩基の存在下一般式 R_6-Hal (式中、 R_6 はアルキル基、アリル基、2-オキソアルキル基、ベンジル基、カルバモイルメチル基又はアルコキシカルボニルメチル基を、Hal はハロゲン原子を示す。) で表わされるハロゲン化合物を反応させることにより、対応するスルフェニルベンゼン類を得ることができる。ハロゲン化合物としてはヨウ化アルキルなどのハロゲン化アルキルの他、一般の活性ハロゲン化合物が使用できる。塩基としては水素化ナトリウム、炭酸ソーダ、炭酸カリウムなどの無機塩基類や、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基類の使用が可能である。溶媒としてはジメチルホルムアミド、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン等この反応に不活性なものが挙げられる。反応温度は0℃~室温程度であり、反応時間は1時間程度である。また、この反応は、ベンゼン、トルエン等不活性溶媒と塩基性水溶液との相間反応条件下でも行うことができる。この場合、塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、触媒としては一般の四級アンモニウム塩が使用できる。

【0009】

【実施例】次に実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

実施例1 2-メチルー6-(メチルチオ)アニソールの合成:

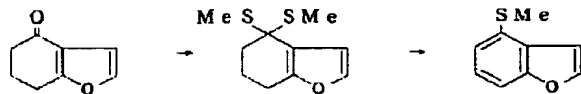
【化14】



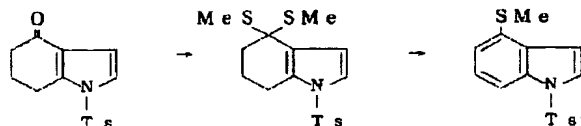
2-メトキシ-3-メチル-2-シクロヘキサノン 2 50 8.2 g (0.201 mol) をメタノール 400 ml

7

に溶解した後、パラトルエンスルホン酸 2.68 g (0.014 mol) を加えた。この混合溶液を 20℃ に保ち攪拌しつつ、そこにメチルメルカプタン 67.6 g (1.40 mol) を一時間かけて吹き込んだ。そのまま 30 分間攪拌した後、塩化メチレン、冷水を加えて有機層を分取し、2%炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗物をトルエン 100 ml に溶解し、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノ 68.4 g (0.302 mol) を加え、*10



6,7-ジヒドロベンゾ [b] フラン-4 (5H) -オン 5.4 g (0.04 mol) をエタノール 100 ml に溶解し、パラトルエンスルホン酸 0.1 g (0.5 mmol) を加え、20℃ に保ち攪拌しつつメチルメルカプタン 7.7 g (0.16 mol) を吹き込んだ。一晚反応した後、反応液にヘキサン 150 ml を加え、冷水中にかけた。有機層を分取し、2%炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。得られた粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: 塩化メチレン/ヘキサン = 1/2) で精製し、ジチオケタール体 7.1 g ($n_D^{27.5} = 1.5789$) を得た。ジチオケタール体 2.1 g (10 mmol) をベンゼン 20 ml に溶※



1-トシル-1,5,6,7-テトラヒドロ-4H-インドール-4-オン 1.5 g (5.2×10^{-3} mol) をエタノール:クロロホルム = 4:1 混合溶媒 50 ml に溶解し、パラトルエンスルホン酸 0.07 g (3.6×10^{-4} mol) を加え、20℃ に保ち攪拌しつつメチルメルカプタン 1.5 g (3.1×10^{-2} mol) を吹き込んだ。そのまま 30 分間攪拌した後、塩化メチレン、冷水を加えて有機層を分取し、2%炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗物をトルエン 40 ml に溶解し、2,3-ジクロロ-5,6-★

8

*2時間加熱還流を行った。冷却後、吸引濾過により結晶を除去し、濾液を 10%水酸化ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗物を減圧蒸留によって生成し、目的物 27.5 g を得た。沸点 97-98/5 mmHg

【0010】実施例 2 4-(メチルチオ)ベンゾ [b] フランの合成:
【化15】

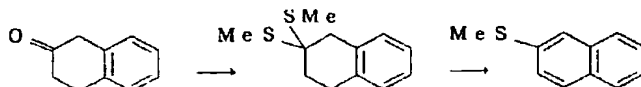
※解し、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノ 3.6 g (16 mmol) を加え、3時間加熱還流を行った。反応溶液を冷却後、吸引濾過にて結晶を除去し、濾液を 10%水酸化ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: 塩化メチレン/ヘキサン = 1/1) で精製し、目的物 1.3 g を得た。 $n_D^{27.5} = 1.6188$

【0011】実施例 3 1-トシル-4-(メチルチオ)インドールの合成:
【化16】

★ジシアノ-p-ベンゾキノ 1.76 g (7.77×10^{-3} mol) を加え、1.5時間加熱還流を行った。冷却後、吸引濾過により結晶を除去し、濾液を 10%水酸化ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: 塩化メチレン/ヘキサン = 1/1) で精製し、目的物 1.23 g を得た。融点 90-91℃

【0012】実施例 4 2-(メチルチオ)ナフタレンの合成:

【化17】



3,4-ジヒドロ-2 (1H) -ナフタレン 2.50 g (1.71×10^{-2} mol) をメタノール 30 ml に溶解し、パラトルエンスルホン酸 0.228 g (1.20×10^{-3} mol) を加え、20℃ に保ち攪拌しつつメチルメルカプタン 4.10 g (8.55×10^{-2} mol)

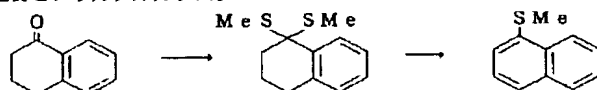
1) を吹き込み溶解させた。そのまま一晚反応させた後、塩化メチレン、冷水を加えて有機層を分取し、2%炭酸水素ナトリウム水溶液及び水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗物をトルエン 50 ml に溶解し、2,3-ジク

ロクロ-5, 6-ジシアノ-p-ベンゾキノ5.66g
(3.42×10^{-2} mol) を加え、2.5時間加熱還
流を行った。冷却後、吸引濾過により結晶を除去し、濾
液を10%水酸化ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗
浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧
下で留去した。得られた粗物をシリカゲルカラムクロマ*

*トグラフィー(溶出液; 塩化メチレン)で精製し、目的
物2.60gを得た。融点 55-56℃

【0013】実施例5 1-(メチルチオ)ナフタレン
の合成:

【化18】

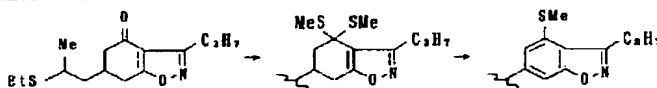


3, 4-ジヒドロ-1 (2H) -ナフタレン-2.5g
(0.017 mol) をメタノール20mlに溶解し、
パラトルエンスルホン酸0.23g (1.2 mmol)
を加え、20℃に保ち攪拌しつつメチルメルカプタン
4.1g (0.085 mol) を吹き込み溶解させた。
一晩反応させた後、塩化メチレン、冷水を加えて有機層
を分取し、2%炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩
水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶
媒を留去し粗物を得た。ジメチルスルホキシド40ml
にイオウ0.80g (0.025 mol) を加え150
℃に加熱した溶液に、粗物のジメチルスルホキシド (2※20

10※0ml) 溶液を滴下した。30分間反応した後、冷却
し、ジエチルエーテル、冷水を加えて有機層を分取し
た。1N水酸化ナトリウム水溶液、水及び飽和食塩水で
洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を
留去して粗物を得た後、シリカゲルカラムクロマトグラ
フィー(溶出液; 塩化メチレン)で精製し、目的物2.
2gを得た。 $n_D^{25} = 1.6682$

【0014】実施例6 6-[2'-(エチルチオ)プロ
ピル]-4-(メチルチオ)-3-プロピルベンゾ
[d]イソキサゾールの合成:

【化19】

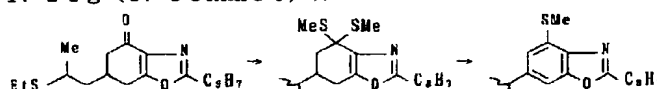


6-[2'-(エチルチオ)プロピル]-6, 7-ジヒ
ドロ-3-プロピルベンゾ[d]イソキサゾール-4
(5H)-オン1.0g (3.55 mmol) をメタノ
ール30mlに溶解し、パラトルエンスルホン酸0.0
5g (0.25 mmol) を加え、20℃に保ち攪拌し
つつメチルメルカプタン1.0g (21 mmol) を吹
き込み溶解させた。一晩反応した後、塩化メチレン、冷
水を加えて有機層を分取し、2%炭酸水素ナトリウム水
溶液及び水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥
し、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗物をトルエン
30mlに溶解し、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシア
ノ-p-ベンゾキノ1.21g (5.33 mmol) ★

★を加え、3.5時間加熱還流を行った。冷却後、吸引濾
過により結晶を除去し、濾液を10%水酸化ナトリウム
水溶液及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシ
ウムで乾燥し、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗物
をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液; 塩化
メチレン/ヘキサン=1/1)で精製し、目的物0.5
5gを得た。 $n_D^{25} = 1.5807$

【0015】実施例7 6-[2'-(エチルチオ)プロ
ピル]-4-(メチルチオ)-2-プロピルベンゾ
[d]オキサゾールの合成:

【化20】

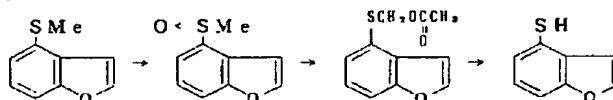


6-[2'-(エチルチオ)プロピル]-6, 7-ジヒ
ドロ-2-プロピルベンゾ[d]オキサゾール-4 (5
H)-オン0.40g (1.4 mmol) を用い、実施
例6と同様な反応、後処理、精製により目的物0.16☆

40☆gを得た。 $n_D^{25} = 1.5762$

【0016】参考例1 4-メルカプトベンゾ[b]フ
ランの合成:

【化21】



4-(メチルチオ)ベンゾ[b]フラン0.50g
(3.0 mmol) をメタノール3mlに溶解し、過酸
化水素30%水溶液0.68g (6.0 mmol) を加

え、2時間加熱還流を行った。冷却後、水及び酢酸エチ
ルを加え有機層を分取し、5%チオ硫酸ナトリウム水溶
液及び飽和食塩水で洗浄した。次いで無水硫酸マグネシ

(7)

特開平7-247263

11

ウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。得られた粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：酢酸エチル）で精製し、4-（メチルスルフィニル）ベンゾ [b] フラン0.48g ($n_D^{20}=1.5947$) を得た。得られた4-（メチルスルフィニル）ベンゾ [b] フラン0.48g (2.7mmol) を無水酢酸4ml に溶解し、120℃で8時間撹拌した。冷却後、減圧下で無水酢酸を留去し粗Pummerer反応生成物0.54gを得た。この粗物0.54gをメタノール5ml に溶解し、3%水酸化ナトリウム水溶液7mlを加え、室温で30分間撹拌した。その後、希塩酸を加えこの溶液を酸性化し、塩化メチレンを加え有機層を分取した。飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。得られた粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：クロロホルム）で精製し、目的物0.30gを得た。 $n_D^{20}=1.6320$

【0017】参考例2 4-（ベンジルチオ）ベンゾ [b] フランの合成：
【化22】

20

12



4-メルカプトベンゾ [b] フラン0.28g (1.9mmol) をDMF 3ml に溶解し、5℃で水素化ナトリウム（純度60%）80mg (2.0mmol) を加え、5分間撹拌した後、塩化ベンジル0.26g (2.0mmol) を加え、更に15分間撹拌した。その後、水及びジエチルエーテルを加え有機層を分取し、水及び飽和食塩水で洗浄した。次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた粗物をヘキサンで再結晶し、目的物0.41gを得た。融点 67-68℃

【0018】

【発明の効果】本発明の製造方法は出発原料のシクロヘキセノン化合物の二重結合の位置によらず目的のメチルチオベンゼン類が製造できるため、位置選択的なメチルチオベンゼン類の製法として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 319/14		7419-4H		
323/17		7419-4H		
323/18		7419-4H		
323/22		7419-4H		
323/30		7419-4H		
323/31		7419-4H		
323/39		7419-4H		
// C 07 B 61/00	3 0 0			

THIS PAGE BLANK (USPTO)